



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09231965 A**(43) Date of publication of application: **05.09.97**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/24**  
**H01M 4/26**
(21) Application number: **08032056**(22) Date of filing: **20.02.96**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**
(72) Inventor: **SERI HAJIME**  
**YAMAMOTO TORU**  
**TSUJI YOICHIRO**  
**YAMADA TOSHIHIRO**  
**TOYOGUCHI YOSHINORI**
**(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hydrogen storage alloy electrode in which capacity is high and a cycle characteristic is superior.

**SOLUTION:** A hydrogen storage alloy electrode is composed of powder which is formed by arranging Ni powder or Ti-Ni alloy powder, whose particle diameter is less than  $1\mu\text{m}$ , so that a nickel amount is in a range of 1 to 10 percentage by weight by mechanochemical reaction or the like on the surface of hydrogen storage

alloy powder having a body-centered cubic structure containing Ni of less than 50 atomic % in alloy composition. A plating layer of Ni or Ni-M alloy (M is at least one kind of element out of Co, Sn, Zn, and Mo) is coating formed so that the thickness thereof is in the range of 0.5 to  $1\mu\text{m}$  and the nickel amount thereof against the hydrogen storage alloy is in the range of 1 to 10 percentage by weight on the surface of an electrode mainly composed of the hydrogen storage alloy powder having the body-centered cubic structure containing Ni of less than 50 atomic % in the alloy composition.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-231965

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 M 4/24              |      |        | H 0 1 M 4/24 | J      |
| 4/26                      |      |        | 4/26         | J      |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-32056      | (71) 出願人 | 000005821<br>松下電器産業株式会社<br>大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日  | 平成8年(1996)2月20日 | (72) 発明者 | 世利 肇<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内        |
|           |                 | (72) 発明者 | 山本 徹<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内        |
|           |                 | (72) 発明者 | 辻 庸一郎<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内       |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 東島 隆治 (外1名)<br>最終頁に続く                   |

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高容量で、サイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末の表面に、メカノケミカル反応などにより、粒径が1 $\mu$ m以下のNi粉末、またはTi-Ni合金粉末をNi量が1~10重量%の範囲で配置した粉末からなる水素吸蔵合金電極。また、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末を主体とする電極の表面に、NiまたはNi-M合金(MはCo、Sn、Zn、およびMoの少なくとも1種の元素)のメッキ層を厚さ0.5~1 $\mu$ mの範囲で、かつNi量が前記水素吸蔵合金に対して1~10重量%の範囲で被覆した水素吸蔵合金電極。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末からなり、前記水素吸蔵合金粉末はその表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記水素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で配置していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】 合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末を主体とする電極の表面に、NiまたはNi-M合金(MはC、S、Sn、Zn、およびMoの少なくとも1種の元素)のメッキ層を厚さ $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の範囲で、かつNi量が前記水素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で被覆したことを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項3】 前記水素吸蔵合金が、一般式 $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{M}_z\text{Ni}_{1-x-y-z}$ (ただし、MはCr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Al、Si、P、B、および希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.2\leq x\leq 0.4$ 、 $0.3\leq y\leq 0.6$ 、 $0\leq z\leq 0.3$ )で示される合金である請求項1または2に記載の水素吸蔵合金電極。

【請求項4】 合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末の表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記水素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で配置する工程、および、前記Ni粉末またはTi-Ni合金粉末を表面に配置した水素吸蔵合金粉末を温度範囲 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で1~6時間焼結する工程を有する水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項5】 合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末の表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記水素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で配置する工程、前記Ni粉末またはTi-Ni合金粉末を表面に配置した水素吸蔵合金粉末を主体とする電極を成形する工程、および、得られた成形体を温度範囲 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で1~6時間焼結する工程を有する水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項6】 前記水素吸蔵合金粉末は、合金材料を溶解後、 $10^3\sim 10$

7℃/秒の冷却速度で急冷した合金である請求項4または5に記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的な水素の吸蔵・放出を可逆的に行える水素吸蔵合金電極およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵

合金を用いた水素吸蔵合金電極は、理論容量密度がカドミウム電極より大きく、亜鉛電極のような変形やデンドライトの形成などもないので、長寿命・無公害であり、しかも高エネルギー密度を有するアルカリ電池用負極として注目されている。このような水素吸蔵合金電極に用いられる合金は、通常アーク溶解法や高周波誘導加熱溶解法などで作製される。そして、例えば、AB5タイプ(A:La、Zr、Tiなどの水素との親和性の大きい元素、B:Ni、Mn、Crなどの遷移元素)のLa(またはMm)-Ni系の多元系合金やAB2タイプのラーベス相を有する合金は、近年電極材料として多くの開発が進められており、特にMm-Ni系の多元系合金はすでに実用化されている。しかし、これらの水素吸蔵合金は、アルカリ電解液により合金表面が腐食されて、金属酸化物や金属水酸化物が析出し、水素の吸蔵・放出能が低下する。その結果、サイクル寿命特性が悪くなるという問題があった。

【0003】これを解決するために、例えば合金表面にNiあるいはNi合金をメッキする方法が提案されている(特開昭61-163569号公報や特開平2-79369号公報)。また、正極から発生した酸素ガスによる合金の酸化を防ぐために、例えばメカノケミカル反応(メカノフュージョン法)により遷移金属を合金表面に付着する方法が提案されている(特開平6-124705号公報)。さらに、初期活性を向上させ、充放電効率を向上させるために、例えば合金粉末とNi粉末を焼結させる方法が提案されている(特開平5-258750号公報)。これらに対して、体心立方構造を有するTi-V-Ni系の水素吸蔵合金は、上記合金に比べてさらに大きな水素吸蔵量を持つ合金として注目されており、いくつかの合金組成が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような体心立方構造を有するTi-V-Ni系の水素吸蔵合金は、母相以外に偏析相であるTi-Ni合金相が存在し、母相にはNiを含まない。したがって、体心立方構造を有するTi-V-Ni系の水素吸蔵合金を電極に用いた場合、上記のAB5タイプやAB2タイプの合金とは異なり、Ti-Ni偏析相が活性点となって電気化学的な水素の吸蔵・放出を行うと考えられ、充放電サイクルの初期から大きな放電容量が得られる。しかし、充放電を繰り返すと、Ti-Ni偏析相からアルカリ電解液中にTiが溶出することにより導電性が低下し、放電容量が小さくなるという問題があった。本発明は、以上に鑑み、高容量で、サイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の水素吸蔵合金電極は、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末からなり、前記水

素吸蔵合金粉末はその表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で配位している。また、本発明の素吸蔵合金電極は、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する素吸蔵合金粉末を主体とする電極の表面に、NiまたはNi-M合金(MはCo、Sn、Zn、およびMoからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素)のメッキ層を厚さ0.5~ $1\mu\text{m}$ の範囲で、かつNi量が前記素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で被覆したものである。

【0006】本発明の素吸蔵合金電極の製造方法は、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する素吸蔵合金粉末の表面に、メカノケミカル反応により、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で付着させる工程を有する。また、本発明の素吸蔵合金電極の製造方法は、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する素吸蔵合金粉末の表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で配位する工程、および、前記Ni粉末またはTi-Ni合金粉末を表面に配位した素吸蔵合金粉末を温度範囲400~1000℃で1~6時間焼結する工程を有する。さらに、本発明の素吸蔵合金電極の製造方法は、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する素吸蔵合金粉末の表面に、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のNi粉末またはTi-Ni合金粉末をNi量が前記素吸蔵合金の1~10重量%の範囲で配位する工程、前記Ni粉末またはTi-Ni合金粉末を表面に配位した素吸蔵合金粉末を主体とする電極を成形する工程、および、得られた成形体を温度範囲400~1000℃で1~6時間焼結する工程を有する。

【0007】ここで、前記素吸蔵合金粉末の粒径は、 $75\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、前記素吸蔵合金粉末は、合金材料を溶解後、 $103\sim 10^7\text{℃/秒}$ の冷却速度で急冷した合金であることが好ましい。素吸蔵合金は、一般式 $\text{Ti}_x\text{V}_y\text{M}_z\text{Ni}_{1-x-y-z}$ (ただし、MはCr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Al、Si、P、B、およびLa、Ceなどの希土類からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.2\leq x\leq 0.4$ 、 $0.3\leq y\leq 0.6$ 、 $0\leq z\leq 0.3$ )で示される合金であることが好ましい。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】体心立方構造を有するTi-V-Ni系の素吸蔵合金は、母相以外に偏析相であるTi-Ni合金相が存在し、母相にはNiを含まない。従来のAB<sub>5</sub>タイプやAB<sub>2</sub>タイプの合金は、通常Niは母相に含まれ、Niを含む偏析相が存在しても、その偏析相は放電特性に悪影響を及ぼす。一方、体心立方構造を有

するTi-V-Ni系の素吸蔵合金では、Ti-Ni偏析相が活性点となって母相が水素の吸蔵・放出を行うと考えられる。また、従来のAB<sub>5</sub>タイプやAB<sub>2</sub>タイプの合金は、良好な放電特性を得るためには、合金中に60~70原子%のNi量を含む必要がある。これに対して、体心立方構造を有するTi-V-Ni系の素吸蔵合金では、Ni量は50原子%以下で十分であり、充放電サイクルの初期から大きな放電容量が得られる。

【0009】以上のように、Niはすべて偏析相に含まれ、その偏析相が電気化学的な水素の吸蔵・放出の活性点となり、少量のNi量で大きな放電容量が得られることが体心立方構造を有するTi-V-Ni系の素吸蔵合金の大きな特徴である。しかし、充放電を繰り返すと、Ti-Ni偏析相からアルカリ電解液中にTiが溶出することにより導電性が低下し、放電容量が小さくなる。この場合、単純に考えれば、Tiが溶出すればNiが残ることになり、このNiは活性であると考えられるので、導電性は維持されると思われるが、そう簡単ではない。Ti-Ni偏析相は、母相に比べて素吸蔵量が少ないため、母相とTi-Ni偏析相とは、素吸蔵による体積膨張率が異なり、母相と偏析相との間に隙間ができると考えられる。そのため、偏析相からTiが溶出すると、母相と偏析相との分離が促進され、全体として導電性が低下することになると考える。また、ほとんど充放電できなくなった合金でも、素吸蔵能は有していることから、母相は耐アルカリ性が大きいと考えられる。

【0010】そこで、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する素吸蔵合金粉末の表面にNiを配置するか、あるいは前記体心立方構造を有する素吸蔵合金粉末の表面にNiを配置して焼結することにより、上記の問題は解決できる。この場合、Ti-Ni偏析相からTiが溶出し、母相と偏析相が分離しても、合金表面に配置されたNiが電気化学的な水素の吸蔵・放出の活性点となるため、容量低下は起こらず、長期にわたって高容量を維持することができる。ここで、好ましくは、素吸蔵合金粉末を酸もしくはアルカリ溶液に浸漬した後、素吸蔵合金粉末の表面にNiを配置するか、あるいは素吸蔵合金粉末の表面にNiを配置して焼結すれば、均一にNiが配置されるので、サイクル特性改善の効果はさらに大きくなる。

【0011】素吸蔵合金粉末の表面にNiを配置する方法としては、メッキ、あるいはボールミルなどによる機械的造粒法、あるいは圧縮摩砕式超微粉砕機により圧縮力、摩砕力よりなる機械エネルギーを作用させるというメカノケミカル反応(メカノフュージョン法)などが簡便でよい。合金表面に配置されたNiは、素吸蔵合金に対して1重量%より小さいと、活性点としての効果が得られないが、上記のように少量のNi量で十分な電気化学的活性が得られるので、上限としては10重量%

もあれば十分であり、それより多くしてもNi量が増加した分だけ電極としての容量が小さくなる。また、Niの粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であれば活性点としての効果が得られるが、Niの粒径がそれより大きいと、活性点としてのNiの表面積が小さくなり、効果が低下する。したがって、合金表面に配置されたNiは、水素吸蔵合金に対して1~10重量%の範囲で、かつNiの粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることにより十分な効果が得られる。ここで、好ましくはNiの粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であれば、電気化学的な活性が非常に大きくなり、大きな効果が得られる。また、メッキの場合はNiメッキ層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ より小さいと均一なメッキ層が得られないため、活性点としての効果が小さくなるが、上記と同様に上限としては $1\mu\text{m}$ もあれば十分であり、それより多くしてもNi量が増加した分だけ電極としての容量が小さくなる。

【0012】また、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末の表面にTi-Ni合金粉末を配置させても上記の問題は解決できる。この場合はTi-Ni粉末からTiが溶出し、ラネー状のNiが生成するため、これが活性点となる。合金表面のTi-Ni粉末とTi-Ni偏析相とは異なるものであるから、Ti-Ni偏析相からTiが溶出し、母相と偏析相が分離しても、合金表面に配置されたTi-Ni合金粉末からTiが溶出して生成したラネー状のNiが電気化学的な水素の吸蔵・放出の活性点となるため、容量低下は起こらず、長期にわたって高容量を維持することができる。ここで、好ましくは水素吸蔵合金粉末を酸もしくはアルカリ溶液に浸漬した後、水素吸蔵合金粉末の表面にTi-Ni合金粉末を配置すれば、均一にTi-Ni合金粉末が配置されるのでサイクル特性改善の効果はさらに大きくなる。この場合も、ボールミルなどによる機械的造粒法、あるいは圧縮摩砕式超微粉砕機により圧縮力、摩砕力よりなる機械エネルギーを作用させるというメカノケミカル反応（メカノフュージョン法）が簡便でよい。

【0013】合金表面に配置されたTi-Ni合金粉末のNi量は、水素吸蔵合金に対して1重量%より小さいと活性点としての効果が得られないが、上記と同様に上限としては10重量%もあれば十分であり、それより多くしてもNi量が増加した分だけ電極としての容量が小さくなる。したがって、合金表面に配置したTi-Ni合金粉末は、Ni量が水素吸蔵合金に対して1~10重量%であることが必要である。また、Ti-Ni合金粉末が $10\mu\text{m}$ 以下であれば、細かいラネー状のNiが生成し、活性点としての効果が得られるので、合金表面に配置したTi-Ni合金粉末の粒径は $10\mu\text{m}$ 以下である方がよい。ここで、好ましくはTi-Ni合金粉末の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であれば、非常に活性なラネー状Niが生成するため、大きな効果が得られる。また、上記に

示したような方法でNi粉末あるいはTi-Ni合金粉末を表面に配置した水素吸蔵合金粉末を焼結する場合、温度が $400^\circ\text{C}$ より低いと、焼結時間が1時間より短いと実質的に焼結されない。そして、 $1000^\circ\text{C}$ を超える温度で焼結するか、焼結時間が6時間を超えると、焼結が進み過ぎ、合金粉末とNiとが部分的に合金化するため、水素吸蔵量が減少する。したがって、焼結は温度範囲 $400\sim1000^\circ\text{C}$ で1~6時間にすることが好ましい。

10 【0014】さらに、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末から構成した電極表面をNi-M合金（MはCo、Sn、Zn、およびMoの少なくとも1種の元素）のメッキ層で被覆することによっても上記の問題は解決できる。この場合はNi-M合金メッキ層からMが溶出し、ラネー状のNiが生成するため、これが活性点となる。この場合も、Ti-Ni偏析相からTiが溶出し、母相と偏析相が分離しても、合金表面に被覆されたNi-M合金メッキ層からMが溶出して生成したラネー状のNiが電気化学的な水素の吸蔵・放出の活性点となるため、容量低下は起こらず、長期にわたって高容量を維持することができる。ここで、好ましくはメッキを行う前に酸もしくはアルカリ溶液に浸漬すれば、均一にNi-M合金メッキ層が形成されるので、サイクル特性改善の効果はさらに大きくなる。

20 【0015】Ni-M合金メッキ層のNi量は、水素吸蔵合金に対して1重量%より小さいと活性点としての効果が得られないが、上記と同様に上限としては10重量%もあれば十分であり、それより多くしてもNi量が増加した分だけ電極としての容量が小さくなる。また、Ni-M合金メッキ層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ より小さいと均一なメッキ層が得られないため、活性点としての効果が小さくなるが、 $1\mu\text{m}$ 以下であれば細かいラネー状のNiが生成するので活性点としての効果が得られるが、それより大きいと十分な効果が得られない。したがって、Ni-M合金メッキ層のNi量は、水素吸蔵合金に対して1~10重量%であり、かつメッキ層の厚さが $0.5\sim1\mu\text{m}$ であることが好ましい。

30 【0016】電極を構成する水素吸蔵合金粉末の粒径は $75\mu\text{m}$ を越えると、電極の成型が困難になり、電極からの合金粉末の脱落も多くなる。したがって、水素吸蔵合金粉末の粒径は $75\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。以上のような水素吸蔵合金は、通常、アーク溶解法や鑄造法により作製するが、合金の冷却速度を $10^3^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上にすると、合金の各構成元素が均一に分布するようになり、特に水素吸蔵量が大きくなる。しかし、合金の冷却速度が $10^7^\circ\text{C}/\text{秒}$ を越えると、逆に水素吸蔵量は低下する。これは、部分的にアモルファス相を生じるためと思われる。したがって、合金の冷却速度を $10^3\sim10^7^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることにより、優れた水素化特性が得

られる。このような冷却速度を持つ合金製造法としては、ガスアトマイズ法や水アトマイズ法、ロール急冷法などがある。

【0017】また、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金としては、一般式 $Ti_xV_yM_zNi_{1-x-y-z}$ （ただし、MはCr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Al、Si、P、B、およびLa、Ceなどの希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ ）で示される合金であれば、特に水素吸蔵量が大きくなる。なお、合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金として、 $TiCr_2$ をベースとする多元系合金においても、効果は小さいが、サイクル特性を改善できる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明する。

《実施例1》合金組成において50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金の一例として、 $Ti_{0.35}V_{0.4}Cr_{0.14}La_{0.01}Ni_{0.1}$ 合金をアーク溶解により作製した。次いで、水素化による粉碎を行い、 $75\mu m$ 以下に分級した。この合金粉末の表面に、

(a) 無電解メッキにより $0.5 \sim 0.8\mu m$ のNiメッキ層を被覆したもの、(b) ボールミルを用いて合金粉末と粒径 $0.1\mu m$ のNi粉末とを混合し、合金粉末の表面に5重量%のNi粉末を付着したもの、(c) 圧縮摩砕式超微粉碎機を用いて合金粉末と粒径 $0.1\mu m$ のNi粉末とを混合し、合金粉末の表面に5重量%のNi粉末を付着したものをそれぞれ作製した。ここで、合金粉末の表面にNiを付着する前に、0.33%のフッ酸に10分間浸漬したものとこのようなフッ酸処理を行わなかったものとを比べると、フッ酸処理を行ったものの方がNiが均一に付着していることがわかった。したがって、フッ酸処理を行い、上記のようにNiを合金表面に付着したものをそれぞれ合金A、B、Cとする。また、アーク溶解で作製した $Ti_{0.35}V_{0.4}Cr_{0.14}La_{0.01}Ni_{0.1}$ 合金を水素化により粉碎して $75\mu m$ 以下に分級しただけのものを比較例とした。

【0019】以上のような合金試料について、電気化学的な充放電反応によるアルカリ蓄電池用負極としての電極特性を評価するために単電池試験を行った。各合金粉末にポリビニルアルコールの3重量%水溶液を加えてペーストにし、次いでこのペーストを多孔度95%、厚さ $0.8mm$ の発泡状ニッケル板に充填し、厚み方向に加圧した。これらの電極を負極とし、対極に過剰の電気容量を有する酸化ニッケル電極を配し、電解液に比重1.30の水酸化カリウム水溶液を用い、電解液が豊富な条件下で水素吸蔵合金負極で容量規制を行なった開放系で充放電を行った。充電は水素吸蔵合金1gあたり100

mAで5.5時間、放電は合金1gあたり50mAで端子電圧が0.8Vまでとした。このようにして作製した各電極のサイクル特性を図1に示す。合金A、B、Cを用いた電極では、比較例に比べて優れたサイクル特性を示すことがわかった。なお、合金粉末の表面に付着するNiが合金に対して10重量%を越える場合、およびNiの粒径が $1\mu m$ を越える場合についても検討した結果、いずれの場合も放電容量が低下することがわかった。

【0020】《実施例2》実施例1の合金A、B、Cをそれぞれ加圧してペレット状にし、真空中において $800^\circ C$ で3時間焼結した。この焼結したペレットを粉碎した。こうして得た合金粉末を用い、実施例1と同様にして電極を作製した。これらをそれぞれ電極D、E、Fとする。また、実施例1の合金A、B、Cを用いて、実施例1と同様の方法で電極を作製した後、真空中において $800^\circ C$ で3時間焼結した。そしてポリビニルアルコールの3重量%水溶液に浸漬し、乾燥したものをそれぞれ電極H、I、Jとする。このようにして作製した各電極を用いて実施例1と同様にして単電池試験を行い、サイクル特性を調べた。実施例1で用いた比較例とともに図2および図3に示す。電極D、E、F、H、I、Jでは、比較例に比べて優れたサイクル特性を示すことがわかった。なお、合金粉末の表面に付着するNiが合金に対して10重量%を越える場合およびNiの粒径が $1\mu m$ を越える場合についても検討した結果、いずれの場合も放電容量が低下することがわかった。

【0021】《実施例3》実施例1で作製した $Ti_{0.35}V_{0.4}Cr_{0.14}La_{0.01}Ni_{0.1}$ 合金の $75\mu m$ 以下の粉末を用いて、ボールミルにより合金粉末と粒径 $10\mu m$ 以下のTi-Ni合金粉末（Ti-Ni合金中のNi量が55重量%）とを混合し、合金粉末の表面にNi量として5重量%になるようにTi-Ni合金粉末を付着したもの、および圧縮摩砕式超微粉碎機を用いて合金粉末と上記と同じTi-Ni合金粉末とを混合し、合金粉末の表面にNi量として5重量%になるようにTi-Ni合金粉末を付着したものをそれぞれ作製した。ここで、合金粉末の表面にNiを付着する前に0.33%のフッ酸に10分間浸漬したものとこのようなフッ酸処理を行わなかったものとを比べると、フッ酸処理を行ったものの方がTi-Ni合金粉末が均一に付着していることがわかった。したがって、フッ酸処理を行い、上記のようにTi-Ni合金粉末を合金表面に付着したものをそれぞれ合金K、Lとする。

【0022】このようにして作製した合金を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、単電池試験を行った。各電極のサイクル特性を実施例1で用いた比較例とともに図4に示す。合金K、Lを用いて作製した電極では、比較例に比べて優れたサイクル特性を示すことがわかった。なお、合金粉末の表面に付着するTi-Ni合

金粉末の粒径を $5\mu\text{m}$ 以下に制御した場合、非常に優れたサイクル特性を示すことも確認された。さらに、合金粉末の表面に付着するTi-Ni合金粉末が合金に対してNi量として10重量%を越える場合およびTi-Ni合金粉末の粒径が $10\mu\text{m}$ を越える場合についても検討した結果、いずれも放電容量が低下することがわかった。

【0023】《実施例4》実施例1で作製した $\text{Ti}_{0.35}\text{V}_{0.4}\text{Cr}_{0.14}\text{La}_{0.01}\text{Ni}_{0.1}$ 合金の $75\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いて、実施例1と同様の方法で4枚の電極を作製した。そして、(m)硫酸ニッケルや硫酸コバルト等からなるメッキ浴を用いて電極表面をNi-Co合金メッキ層で被覆したもの、(n)硫酸ニッケルや硫酸スズ等からなるメッキ浴を用いて電極表面をNi-Sn合金メッキ層で被覆したもの、(p)硫酸ニッケルや塩化亜鉛等からなるメッキ浴を用いて電極表面をNi-Zn合金メッキ層で被覆したもの、および(q)硫酸ニッケルやモリブデン酸アンモニウム等からなるメッキ浴を用いて電極表面をNi-Mo合金メッキ層で被覆したものをそれぞれ作製した。これらの電極をそれぞれ電極M、N、P、Qとする。いずれの電極においてもメッキ層のNi量が合金に対して約5重量%となるようにし、メッキ層の厚みは $0.5\sim 0.9\mu\text{m}$ とした。ここで、それぞれのメッキを行う前に0.33%のフッ酸に10分間浸漬したものとこのようなフッ酸処理を行わなかったものとを比べると、フッ酸処理を行ったものの方がNi-M合金メッキ層が均一に付着していることがわかった。した

がって、上記の電極M、N、P、Qはいずれもメッキ前にフッ酸処理を行った。

【0024】このようにして作製した各電極を用いて実施例1と同様にして単電池試験を行い、サイクル特性を調べた。実施例1で用いた比較例とともに図5に示す。電極M、N、P、Qでは、比較例に比べて優れたサイクル特性を示すことがわかった。なお、電極表面を被覆するNi-M合金メッキ層のNi量が合金に対して10重量%を越える場合、およびNi-M合金メッキ層の厚みが $1\mu\text{m}$ を越える場合についても検討した結果、いずれも放電容量が低下することがわかった。

【0025】

【発明の効果】上記実施例から明らかなように、本発明によれば、50原子%以下のNiを含む体心立方構造を有する水素吸蔵合金粉末からなる高容量で、サイクル寿命特性に優れた水素吸蔵合金電極が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1および比較例の合金を用いた電極のサイクル特性を示した図である。

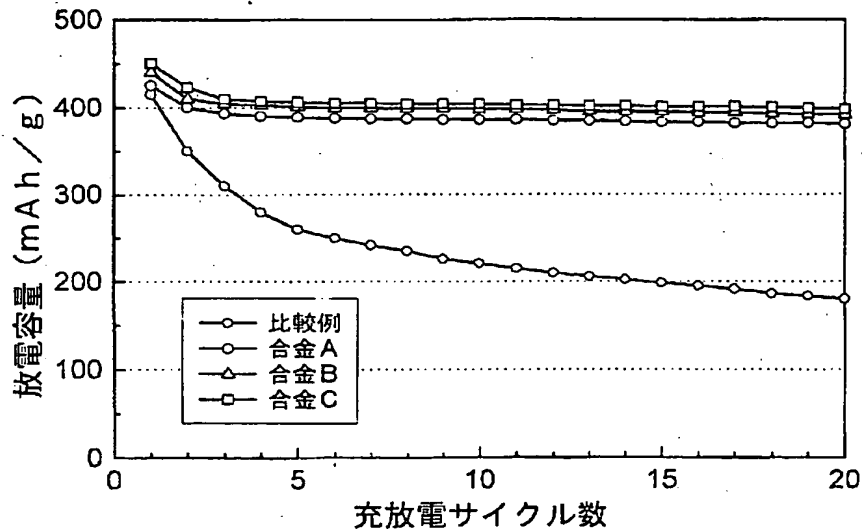
【図2】本発明の実施例2および比較例の合金を用いた電極のサイクル特性を示した図である。

【図3】本発明の実施例2および比較例の合金を用いた電極のサイクル特性を示した図である。

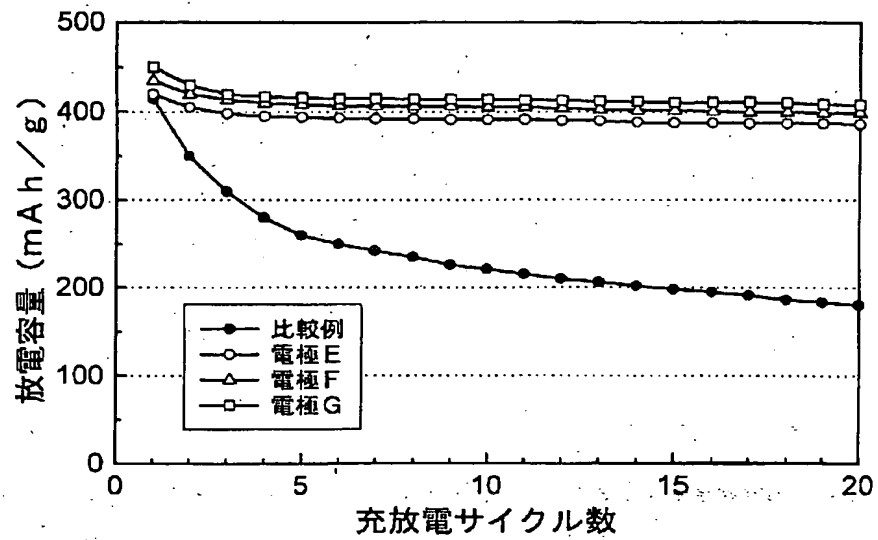
【図4】本発明の実施例3および比較例の合金を用いた電極のサイクル特性を示した図である。

【図5】本発明の実施例4および比較例の合金を用いた電極のサイクル特性を示した図である。

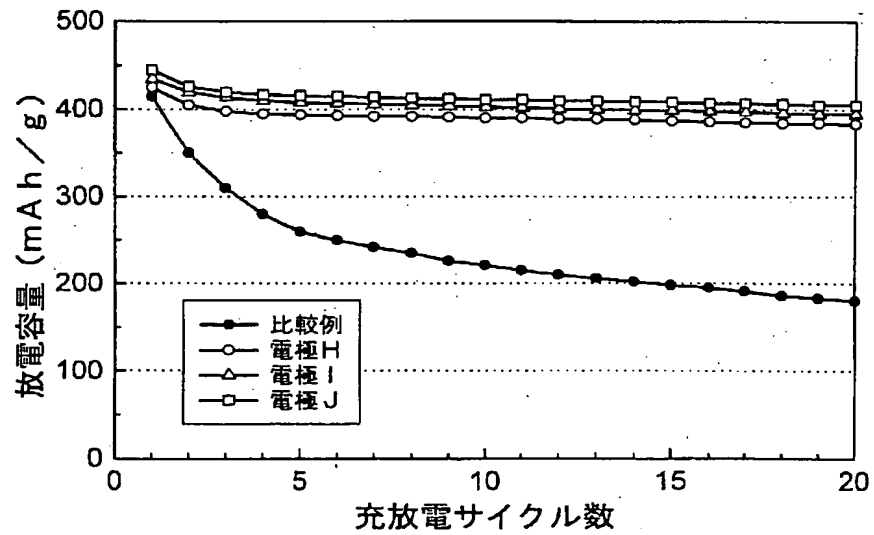
【図1】



【図2】

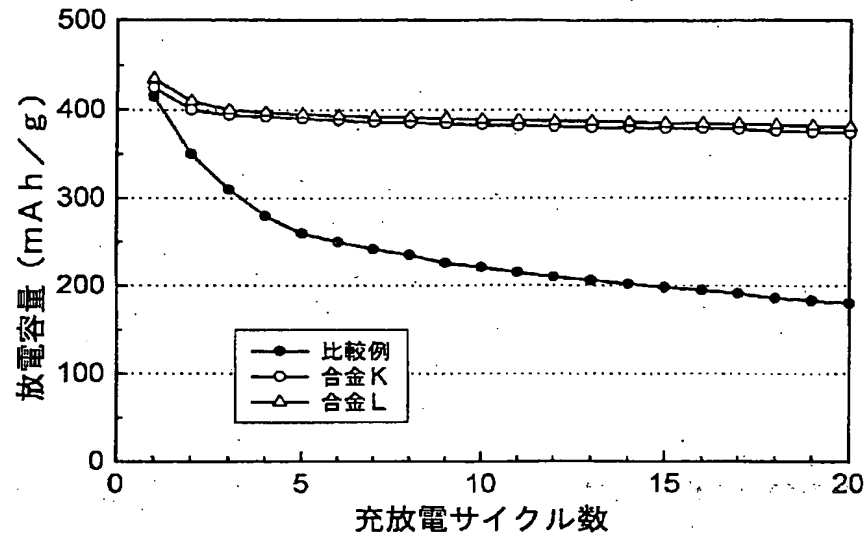


【図3】

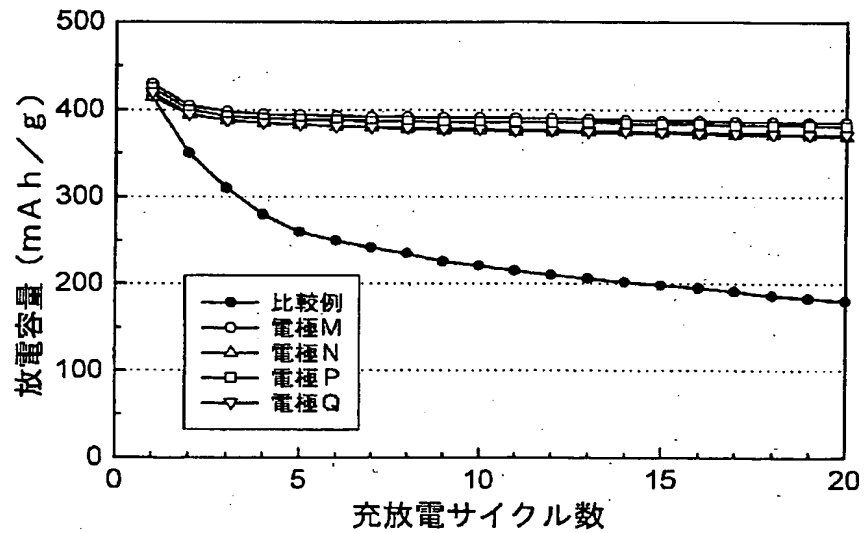




【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 敏弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内